

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

19.10.2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 54 115.2

**Anmeldetag:**

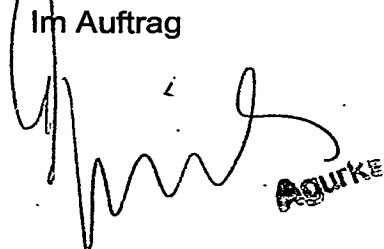
19. November 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Beiersdorf AG, 20253 Hamburg/DE

**Bezeichnung:**Neue Verwendung von Tensidsystemen zur  
Verringerung der Schädigung hauteigener Enzyme**IPC:**

A 61 K, A 61 Q

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 3. Dezember 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag  
AQUKE

## Beiersdorf Aktiengesellschaft

Hamburg

### Beschreibung

5

#### Neue Verwendung von Tensidsystemen zur Verringerung der Schädigung hauteigener Enzyme

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Tensidsystemen aus Laurylethersulfat, Alkylamidopropylbetain und einem weiteren Tensid zur Verringerung der Schädigung hauteigener Enzyme bei der Körper- oder Haarreinigung.

### Definitionen

15 Hauteigene Enzyme im Sinne der vorliegenden Schrift sind Enzyme, die auf der Hautoberfläche oder nahe der Oberfläche in der Haut vorliegen. Solche Enzyme können beispielsweise Hydrolasen, wie Proteasen, Esterasen, Lipasen, Phosphatasen, Sulfatasen und Transglutaminasen, insbesondere jedoch Proteasen wie das Stratum Corneum Tryp-

tisches Enzym sein. In Tabelle 1 und 2 sind die wichtigsten aus der Literatur bekannten „Stratum Corneum Enzyme“ aufgezeigt.

*Tabelle 1: Enzyme, die Desmosomen degradieren und zur Desquamation beitragen*

Enzym	Wirkort	Reaktion (Barrierschaden)	Literatur
SCCE	SC (LB)	Spaltung von Proteinbindungen	Lundström, 1991 Suzuki, 1994 Sondell, 1995 Chang-Yi, 1997
Trypsin	SC	Spaltung von Proteinbin-	Suzuki, 1994

		dungen	Chang-Yi, 1997
Cathepsine	SG	Filaggrinabbau Keratinisierungshilfe	Hara, 1993 Kawada, 1997
Thiol-Protease	SC		Yokozeki, 1987

*Tabelle 2: Enzyme, die die Barriere aufbauen und zur Barrierehomöostase beitragen*

Enzym	Wirkort	Reaktion (Barrierschaden)	Literatur
Phospholipase A <sub>2</sub>	SG-SC; LB	Freisetzung von Fettsäuren und möglicherweise Choleste- rol von Cholesterolestern	Mauro, 1998 Mao-Qiang, 1995 Elias, 1988 Menon, 1986
Saure Lipase	SC, LB	Freisetzung von Sterolen	Menon, 1986 Elias, 1988
Neutrale Lipase	SC, LB	Sterol – und Fettsäure- freisetzung Regulation von Proteinkinasen (Different.)	Menon, 1986
Sphingomyelinase	SC, LB	Bereitstellung von Ceramiden	Menon, 1986
Ceramidase	SC	Keinen	Jin, 1994
β-Glucocere- brosidase	SC	Konversion von Glycocera- miden zu Ceramiden	Holleran, 1992 Mauro, 1998
Steroid Sulfatase	SC	Cholesterolfreisetzung aus Cholesterolsulfat	Elias, 1988
Sulfatasen	SC	Precursor-Spaltung	Baden, 1980

**Ammonia-Lyasen** spielen eine wichtige Rolle beim **Filaggrinabbau** (*Kuroda et al.*, 1979). Ebenso wie **Transglutaminasen** (*Polakowska et al.*, 1991), die für die Bildung des '**Cornified Envelope**' essentiell sind. **Phosphatasen** sind die Hydrolasen mit der höchsten Gesamtaktivität im Stratum Corneum.

5

Schädigung hauteigener Enzyme im Sinne der vorliegenden Schrift meint jede Form von Inaktivierung dieser Enzyme durch Denaturierung, Inhibierung oder chemischen Abbau. Kommen Enzyme mit Tensiden in Kontakt, so kommt es sehr häufig zu einer Denaturierung. *Prottey et al.*, 1984 quantifizierten den Effekt von Tensiden auf die saure Phosphatase des Stratum Corneums (erhalten durch Tapestripping) durch Messung der Phosphatase-Aktivität. Hierbei konnte eine Reduktion der Enzymaktivität durch Denaturierung des Enzyms festgestellt werden. Aufgrund weiterer Daten ist von einer Tensidempfindlichkeit der meisten oberflächenaktiven Hautenzyme auszugehen.

- 15 Die bekannten Produkte zur Reinigung der Haut enthalten beispielsweise Mischungen aus Laurylethersulfat und Alkylamidopropylbetain. Durch Anwendung solcher Produkte kommt es zu einer teilweisen Denaturierung der hauteigenen Enzyme und somit zu einer Schädigung der Haut, da diese Enzyme physiologisch eine wichtige Rolle innehaben.

- 20 Die Schrift WO 2000/11124 offenbart waschaktive Zubereitungen mit mehr als 9% Laurylethersulfat und N-Acylaminosäuren. Diese lassen bei ihrer Anwendung besonders wenig Tensid auf der Hautoberfläche adhäsiv zurück und wirken so einer Schädigung der Haut durch eine Tensidbeladung entgegen. Erfindungsgemäße Tensidkombinationen werden nicht offenbart.

25

Die Schrift EP 1210933 offenbart Hautkonditioniermittel, die Amoniumsalze oder deren Ionen und R1R2R3C-CR4R5-NR6R7 enthalten, wobei R1, R2 and R3 jeweils H, OH, Niederalkyl, Phosphoryloxy, Aryl, R4 and R5 jeweils H, OH, Niederalkyl, Phosphoryloxy, Aryl, oder R4 and R5 gemeinsam m eine Carbonylgruppe bilden;

- 30 R6 and R7 jeweils H, Niederalkyl, oder aber R6 and R2 stellen Alkylengruppen dar, die

zusammen mit dem sie tragenden C-Atom einen Fünfring bilden. Erfindungsgemäße Tensidkombinationen werden dagegen nicht offenbart.

5 Es hat sich für den Fachmann nicht vorhersehbar herausgestellt, dass kosmetische und/oder dermatologische Körperreinigungszubereitung mit verringerter Neigung zur Schädigung hauteigener Enzyme enthaltend ein Tensidsystem aus (1) Alkylethersulfat, (2) Alkylamidopropylbetain, (3) einem weiteren Tensid gewählt aus der Gruppe Alkylpolyglucoside, Ethoxylierte Triglyceride und Salze von Citronensäurealkylpolyglycolester den Mängeln des Standes der Technik abhelfen. Durch solche Zubereitungen bzw. deren Anwendung wird eine verminderte Hautschuppigkeit, verminderte Hautrauigkeit, verbesserte Hautfeuchtigkeit, verbesserte Barriereintegrität und -funktion, eine verbesserte Hautintegrität, -elastizität, eine verbesserte Hautphysiologie sowie verbesserte Haaranhangsphysiologie im Vergleich zum Stand der Technik bewirkt.

15 Die Erfindung umfasst auch die Verwendung von Tensidsystemen aus (1) Alkylethersulfat, (2) Alkylamidopropylbetain, (3) einem weiteren Tensid gewählt aus der Gruppe Alkylpolyglucoside, Ethoxylierte Triglyceride und Salze von Citronensäurealkylpolyglycolestersulfosuccinaten zur Verringerung der Schädigung hauteigener Enzyme bei der Körper- oder Haarreinigung.

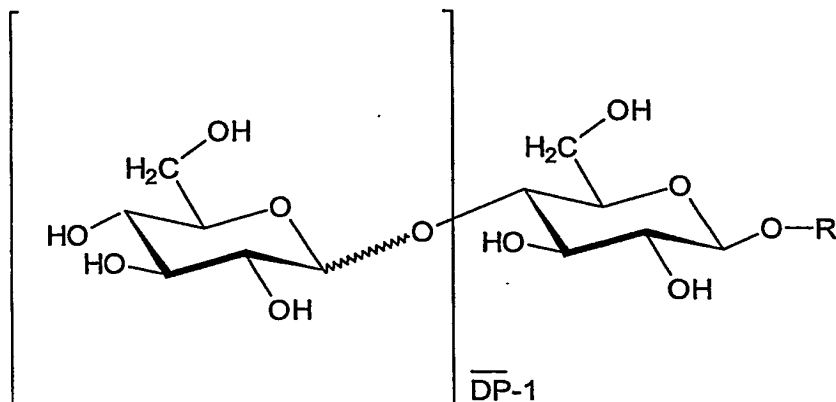
20

Dabei ist es bevorzugt, wenn der Gehalt an weiterem Tensid (3) größer 1 Gew.%, bevorzugt größer 1,5 Gew.% ist. Weiter bevorzugt ist es, wenn das Verhältnis von Alkylethersulfat zu weiterem Tensid 10:0,5 bis 10:5, besonders bevorzugt 10:1 bis 10:3 und ganz besonders bevorzugt 10:1,8 bis 10:2,2 beträgt. Dadurch werden auch nach häufigem

25 Duschen die hauterneuernden Enzyme geschützt und somit das natürliche Gleichgewicht der Haut unterstützt. Bevorzugt ist auch, wenn in den Zubereitungen zusätzlich Na-Cocoylglutamat enthalten ist. Besonders bevorzugt ist es, wenn als Tensid (3) PEG-7 Glycerylcocoat, Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat oder Laurylglucosid gewählt wird.

30

Alkylpolyglucoside werden durch die Strukturformel



gekennzeichnet, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und wobei  $\overline{DP}$  einen mittleren Glucosylierungsgrad von bis zu 2 bedeutet.

5

Besonders bevorzugt sind Decylpolyglucosid bzw. Laurylpolyglucosid, die von der Firma Cognis unter den Handelsnamen Plantacare 2000 oder Plantaren 2000 bzw. Plantaren 1200 vertrieben werden.

- 10 Ethoxylierte Glycerin-Fettsäureester (Ethoxylierte Triglyceride) werden in wäßrigen Reinigungsrezepturen zu verschiedenen Zwecken eingesetzt. Niedrig ethoxylierte Glycerin-Fettsäureester (EO 3-12) dienen üblicherweise als Rückfetter zur Verbesserung des Hautgefühls nach dem Abtrocknen, Glycerin-Fettsäureester mit einem Ethoxylierungsgrad von ca. 30-50 dienen als Lösungsvermittler für unpolare Substanzen wie Par-
- 15 fumöle. Hochethoxylierte Glycerin-Fettsäureester werden als Verdicker eingesetzt. Erfindungsgemäß vorteilhaft werden die ethoxylierten Triglyceride gewählt aus der Gruppe der ethoxylierten Glycerin-Fettsäureester, insbesondere bevorzugt: PEG-10 Olivenölglyceride, PEG-11 Avocadoölglyceride, PEG-11 Kakaobutterglyceride, PEG-13 Sonnenblumenölglyceride, PEG-15 Glycerylisostearat, PEG-9 Kokosfettsäureglyceride, PEG-
- 20 54 Hydriertes Ricinusöl, PEG-7 Hydriertes Ricinusöl, PEG-60 Hydriertes Ricinusöl, Jojobaöl Ethoxylat (PEG-26 Jojoba-Fettsäuren, PEG-26 Jojobaalkohol), Glycereth-5 Coccoat, PEG-9 Kokosfettsäureglyceride, PEG-7 Glycerylcoccoat, PEG-45 Palmkernölglyceride, PEG-35 Ricinusöl, Olivenöl-PEG-7 Ester, PEG-6 Caprylsäure/Caprinsäureglyceride, PEG-10 Olivenölglyceride, PEG-13 Sonnenblumenölglyceride, PEG-7 Hydriertes Ricinu-



Das Weglassen eines einzelnen Bestandteile beeinträchtigt die einzigartigen Eigenschaften der Gesamtzusammensetzung. Daher sind alle angegebenen Bestandteile der erfindungsgemäßen Zubereitungen zwangsläufig erforderlich, um die Erfindung auszuführen.

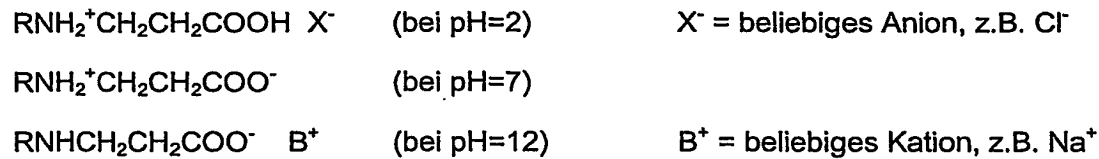
- 5 Erfindungsgemäße Zubereitungen können weiterhin Tenside enthalten. Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekulaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -

Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielsweise  $\text{COO}^-$ ,  $\text{OSO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^-$ , während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

- 15
- anionische Tenside,
  - kationische Tenside,
  - amphotere Tenside und
  - 20 • nichtionische Tenside.

- 25 Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quarternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wässriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das
- 30 folgende Beispiel verdeutlichen soll:





- 5 Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wässrigem Medium keine Ionen.

### A. Anionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

10 Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/ Capric Glutamat,
2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium-Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
- 15 3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natriumlauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarcosinat,
4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
5. Acyllactylate, Lauroyllactylat, Caproyllactylat
6. Alaninate

Carbonsäuren und Derivate, wie

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiummalkanolat und Zinkundecylenat,
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6-Citrat und Natrium PEG-4-Lauramidcarboxylat,
- 25 3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13-Carboxylat und Natrium PEG-6-Cocamide Carboxylat,

Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilau-reth-4 Phosphat,

Sulfonsäuren und Salze, wie

1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
2. Alkylarylsulfonate,
- 5 3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C<sub>12-14</sub> Olefin-sulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaureth-sulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat, Dinatriumundecylenamido-MEA-Sulfosuccinat und PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat.

Sowie

Schwefelsäureester, wie

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C<sub>12-13</sub>-Parethsulfat,
- 15 2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA-Laurylsulfat.

## B. Kationische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,
3. Ethoxylierte Amine und
4. Quaternäre Tenside.
5. Esterquats

- 25 Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- und/oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhafte quaternäre Tenside sind Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkylamidopropylhydroxysulfain. Kationische Tenside können ferner bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumver-

bindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethylammoniumoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

10

### C. Amphotere Tenside

Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

1. Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiacetat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiacetat und Natriumacylamphopropionat,
2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

### D. Nicht-ionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

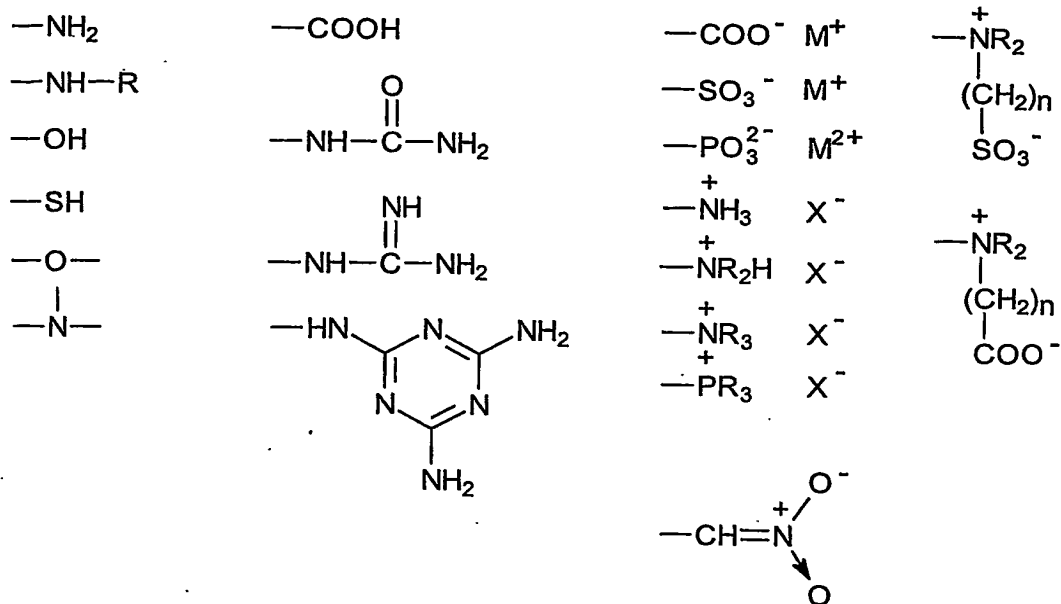
1. Alkohole,
2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,
4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte Ester, ethoxylierte/ propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.
6. Sucroseester, -Ether

- 7 Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester
- 8 Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

5 Vorteilhaft ist ferner die Verwendung einer Kombination von anionischen und/oder amphoteren Tensiden mit einem oder mehreren nicht-ionischen Tensiden.

Vorteilhaft liegen Reinigungszubereitungen gemäß der Erfindung in Form von Gelen vor und enthalten einen oder mehrere Gelbildner bzw. Hydrokolloide.

15 „Hydrokolloid“ ist die technologische Kurzbezeichnung für die an sich richtigere Bezeichnung „hydrophiles Kolloid“. Hydrokolloide sind Makromoleküle, die eine weitgehend lineare Gestalt haben und über intermolekulare Wechselwirkungskräfte verfügen, die Neben- und Hauptvalenzbindungen zwischen den einzelnen Molekülen und damit die Ausbildung eines netzartigen Gebildes ermöglichen. Sie sind teilweise wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere, die in wässrigen Systemen Gele oder viskose Lösungen bilden. Sie erhöhen die Viskosität des Wassers, indem sie entweder Wassermoleküle binden (Hydratation) oder aber das Wasser in ihre unter sich verflochtenen Makromoleküle aufnehmen und einhüllen, wobei sie gleichzeitig die Beweglichkeit des Wassers einschränken. Solche wasserlöslichen Polymere stellen eine große Gruppe chemisch sehr unterschiedlicher natürlicher und synthetischer Polymere dar, deren gemeinsames Merkmal ihre Löslichkeit in Wasser bzw. wäßrigen Medien ist. Voraussetzung dafür ist, daß diese Polymere über eine für die Wasserlöslichkeit ausreichende Anzahl an hydrophilen Gruppen besitzen und nicht zu stark vernetzt sind. Die hydrophilen Gruppen können nichtionischer, anionischer oder kationischer Natur sein, beispielsweise wie folgt:



Die Gruppe der kosmetisch und dermatologisch relevanten Hydrokolloide lässt sich wie folgt einteilen in:

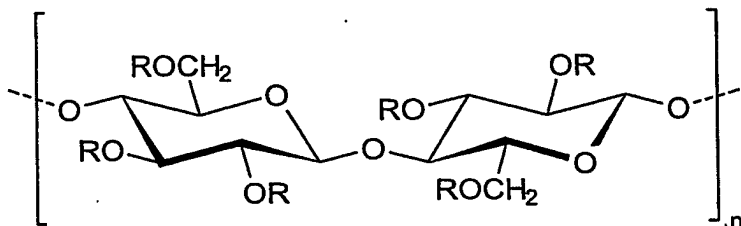
5 organische, natürliche Verbindungen, wie beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein,

organische, abgewandelte Naturstoffe, wie z. B. Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen,

organische, vollsynthetische Verbindungen, wie z. B. Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide,

anorganische Verbindungen, wie z. B. Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren.

15 Erfindungsgemäß bevorzugte Hydrokolloide sind beispielsweise Methylcellulosen, als welche die Methylether der Cellulose bezeichnet werden. Sie zeichnen sich durch die folgende Strukturformel aus



in der R ein Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellen kann.

5

Insbesondere vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die im allgemeinen ebenfalls als Methylcellulosen bezeichneten Cellulosemischether, die neben einem dominierenden Gehalt an Methyl- zusätzlich 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl- oder 2-Hydroxybutyl-Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind (Hydroxypropyl)methylcellulosen, beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Methocel E4M bei der Dow Chemical Comp. erhältlichen.

10

Erfindungsgemäß ferner vorteilhaft ist Natriumcarboxymethylcellulose, das Natrium-Salz des Glykolsäureethers der Cellulose, für welches R in Strukturformel I ein Wasserstoff und/oder  $\text{CH}_2\text{-COONa}$  darstellen kann. Besonders bevorzugt ist die unter der Handelsbezeichnung Natrosol Plus 330 CS bei Aqualon erhältliche, auch als Cellulose Gum bezeichnete Natriumcarboxymethylcellulose.

15

20

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner Xanthan (CAS-Nr. 11138-66-2), auch Xanthan Gummi genannt, welches ein anionisches Heteropolysaccharid ist, das in der Regel durch Fermentation aus Maiszucker gebildet und als Kaliumsalz isoliert wird. Es wird von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von  $2 \times 10^6$  bis  $24 \times 10^6$  produziert. Xanthan wird aus einer Kette mit  $\beta$ -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat. Xanthan ist die Bezeichnung für das erste mikrobielle anionische Heteropolysaccharid. Es wird von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2–15 106 produziert. Xanthan wird aus einer Kette mit  $\beta$ -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat. Die Anzahl der Pyruvat-Einheiten bestimmt die Viskosität des Xanthans.

25

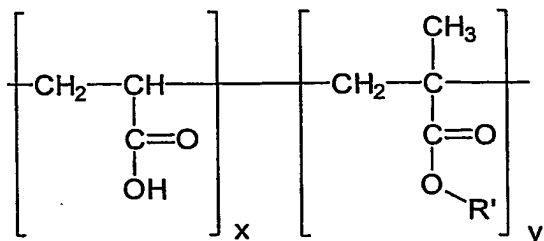
Xanthan wird in zweitägigen Batch-Kulturen mit einer Ausbeute von 70–90 %, bezogen auf eingesetztes Kohlenhydrat, produziert. Dabei werden Ausbeuten von 25–30 g/l erreicht. Die Aufarbeitung erfolgt nach Abtöten der Kultur durch Fällung mit z. B. 2-Propanol. Xanthan wird anschließend getrocknet und gemahlen.

5

Vorteilhafter Gelbildner im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner Carrageen, ein gelbildender und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlant., zu den Florideen zählenden Rotalgen (*Chondrus crispus* u. *Gigartina stellata*).

Häufig wird die Bezeichnung Carrageen für das getrocknete Algenprodukt und Carrageenan für den Extrakt aus diesem verwendet. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageen ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit einem Molekulargewichtsbereich von 100 000–800 000 und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25 %. Carrageen, das in warmem Wasser sehr leicht lösl. ist; beim Abkühlen bildet sich ein thixotropes Gel, selbst wenn der Wassergehalt 95–98 % beträgt. Die Festigkeit des Gels wird durch die Doppelhelix-Struktur des Carrageens bewirkt. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile: Die gelbildende  $\kappa$ -Fraktion besteht aus D-Galactose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glykosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro- $\alpha$ -L-galactose). Die nicht gelierende  $\lambda$ -Fraktion ist aus 1,3-glykosidisch verknüpften D-Galactose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galactose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt-u. in kaltem Wasser leicht löslich. Das aus D-Galactose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute  $\iota$ -Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend. Weitere Carrageen-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\pi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$ . Auch die Art vorhandener Kationen ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) beeinflusst die Löslichkeit der Carrageene.

Polyacrylate sind ebenfalls vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwendende Gelatoren. Erfindungsgemäß vorteilhafte Polyacrylate sind Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere, insbesondere solche, die aus der Gruppe der sogenannten Carbomere oder Carbopole (Carbopol® ist eigentlich eine eingetragene Marke der NOVEON Inc.) gewählt werden. Insbesondere zeichnen sich das oder die erfindungsgemäß vorteilhaften Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere durch die folgende Struktur aus:



Darin stellen R' einen langkettigen Alkylrest und x und y Zahlen dar, welche den jeweiligen stöchiometrischen Anteil der jeweiligen Comonomere symbolisieren.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Acrylat-Copolymere und/oder Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere, welche unter den Handelsbezeichnungen Carbopol® 1382, Carbopol® 981 und Carbopol® 5984, Aqua SF-1 von der NOVEON Inc. bzw. als Aculyn® 33 von International Specialty Products Corp. erhältlich sind.

Ferner vorteilhaft sind Copolymere aus C10-30-Alkylacrylaten und einem oder mehreren Monomeren der Acrylsäure, der Methacrylsäure oder deren Ester, die kreuzvernetzt sind mit einem Allylether der Saccharose oder einem Allylether des Pentaerythrit.

Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung „Acrylates/C 10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer“ tragen. Insbesondere vorteilhaft sind die unter den Handelsbezeichnungen Pemulen TR1 und Pemulen TR2 bei der NOVEON Inc. erhältlichen.

Vorteilhaft sind ferner Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung „acrylates/C12-24 pareth-25 acrylate copolymer“ (unter der Handelsbezeichnungen Synthalen® W2000 bei der 3V Inc. erhältlich), die die INCI-Bezeichnung „acrylates/steareth-20 methacrylate copolymer“ (unter der Handelsbezeichnungen Aculyn® 22 bei der International Specialty Products Corp. erhältlich), die die INCI-Bezeichnung „acrylates/steareth-20 itaconate copolymer“ (unter der Handelsbezeichnungen Structure 2001® bei der National Starch erhältlich), die die INCI-Bezeichnung „acrylates/aminoacrylates/C10-30 alkyl PEG-20 itaconate copoly-



mer" (unter der Handelsbezeichnungen Structure Plus® bei der National Starch erhältlich) und ähnliche Polymere.

5 Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Hydrokolloiden wird in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen vorteilhaft kleiner als 1,5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, gewählt.

Es ist vorteilhaft im Sinn der vorliegenden Erfindung, wenn der Gehalt an einem oder mehreren Polyacrylaten in der kosmetischen oder dermatologischen Reinigungsemulsion aus dem Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, ganz besonders vorteilhaft von 0,7 bis 2 Gew.-% gewählt wird, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

15 Es ist auch von Vorteil, den erfindungsgemäßen Zubereitungen Komplexbildner zuzusetzen. Vorteilhaft werden die Komplexbildner gewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und deren Anionen, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Anionen, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure (HOEDTA) und deren Anionen, Diethylenaminopentaessigsäure (DPTA) und deren Anionen, trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA) und deren Anionen, Tetrasodium Iminodisuccinate, Triso-  
20 dium Etylenediamine Disuccinate.

Weiterhin können in den kosmetischen Reinigungsmitteln Konditionierhilfsmittel enthalten sein, z.B. in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

25 Zu den bevorzugten Konditionierhilfsmitteln gehören kationische Polymere, die für eine Verbesserung der Pflegeeigenschaften am Haar sorgen.

Dazu gehören kationische Cellulose-Derivate synthetisiert auf Basis von Hydroxycellulose mit einem trimethylammoniumsubstituierten Epoxid. Diese Substanzen sind unter der Bezeichnung Polyquaternium-10 bekannt und kommerziell z.B. als Polymer JR 400 von  
30 der Union Carbide Cooperation erhältlich.

Weitere Substanzen z.B.: kationische Polysaccharide besonders modifizierte Guarderivate, bekannt unter der Bezeichnung JAGUAR C13S und vertrieben

- durch Meyhall.; Homo- und Copolymere auf Basis von (Meth)acryloyloxyethyltrimethylammoniumsalz mit dem Handelsnamen Salcare SC92 oder Salcare SC95 erhältlich bei Allied Colloids; Polymere auf Basis des Monomers Diallyldimethylammoniumchlorid wie Polyquaternium-6 als Homopolymer mit dem Handelsnamen Salcare SC30 und Polyquaternium-7 als Copolymer mit Acrylamid unter dem Handelsnamen Salcare SC10; Polyquaternium-47 als Copolymer von Acrylsäure, Methacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid mit dem Handelsnamen Merquat 2001N von der Firma Calgon; Copolymere von Vinylpyrrolidone und Vinylmethylimidazolium Salz wie Polyquaternium-44 erhältlich als Luviquat Care von BASF; Terpolymere von Vinylpyrrolidon, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Alkyldimethylaminopropylmethacrylamidoammoniumsalze unter dem Handelsnamen Styleze W-20 von der Firma ISP.

- In der Lebensmitteltechnologie zugelassene Konservierungsmittel, die mit ihrer E-Nummer nachfolgend aufgeführt sind, sind erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwenden.

E 200	Sorbinsäure	E 227	Calciumhydrogensulfit
E 201	Natriumsorbat	E 228	Kaliumhydrogensulfit)
E 202	Kaliumsorbat	E 230	Biphenyl (Diphenyl)
E 203	Calciumsorbat	E 231	Orthophenylphenol
E 210	Benzoessäure	E 232	Natriumorthophenylphenolat
E 211	Natriumbenzoat	E 233	Thiabendazol
E 212	Kaliumbenzoat	E 235	Natamycin
E 213	Calciumbenzoat	E 236	Ameisensäure
E 214	p-Hydroxybenzoessäureethylester	E 237	Natriumformiat
E 215	p-Hydroxybenzoessäureethylester-Na-Salz	E 238	Calciumformiat
E 216	p-Hydroxybenzoessäure-n-propylester	E 239	Hexamethylentetramin
E 217	p-Hydroxybenzoessäure-n-propylester-Na-Salz	E 249	Kaliumnitrit
E 218	p-Hydroxybenzoessäuremethylester	E 250	Natriumnitrit
E 219	p-Hydroxybenzoessäuremethylester-Na-Salz	E 251	Natriumnitrat
E 220	Schwefeldioxid	E 252	Kaliumnitrat

E 221	Natriumsulfit	E 280	Propionsäure
E 222	Natriumhydrogensulfit	E 281	Natriumpropionat.
E 223	Natriumdisulfit	E 282	Calciumpropionat
E 224	Kaliumdisulfit	E 283	Kaliumpropionat
E 226	Calciumsulfit	E 290	Kohlendioxid

Ferner sind erfindungsgemäß in der Kosmetik gebräuchliche Konservierungsmittel oder Konservierungshilfsstoffe Dibromdicyanobutan (2-Brom-2-brommethylglutarodinitril), 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate, 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol, Imidazolidinylharnstoff, 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, 2-Chloracetamid, Benzalkoniumchlorid, Benzylalkohol, DMDM Hydantoin, IPBC (Formaldehydabspalter) geeignet.

Ferner sind Phenylhydroxyalkylether, insbesondere die unter der Bezeichnung Phenoxylethanol bekannte Verbindung aufgrund ihrer bakteriziden und fungiziden Wirkungen auf eine Anzahl von Mikroorganismen als Konservierungsmittel geeignet.

Auch andere keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol) sowie die in den Patentoffenlegungsschriften DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-43 09 372, DE-44 11 664, DE-195 41 967, DE-195 43 695, DE-195 43 696, DE-195 47 160, DE-196 02 108, DE-196 02 110, DE-196 02 111, DE-196 31 003, DE-196 31 004 und DE-196 34 019 und den Patentschriften DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 24 219, DE-44 29 467, DE-44 23 410 und DE-195 16 705 beschriebenen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen. Auch Natriumhydrogencarbonat ist vorteilhaft zu verwenden.

Es ist bei all diesem im Einzelfalle möglich, daß die vorgenannten Konzentrationsangaben leicht über- oder unterschritten werden und dennoch erfindungsgemäße Zubereitungen erhalten werden. Dies kommt angesichts der breit streuenden Vielfalt an geeigneten

Komponenten derartiger Zubereitungen für den Fachmann nicht unerwartet, so daß er weiß, daß bei solchen Über- oder Unterschreitungen der Boden der vorliegenden Erfindung nicht verlassen wird.

- 5 Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

### Beispiele

	1	2	3	4	5
Natrium Laurethsulfat	13%	11%	9,75%	5,5%	10%
Cocoamidopropylbetain	1,9%	3,3%	3,8%	4%	1%
PEG-7 Glycerylcocoat	1%	1,5%	2%	0,8%	—
Natriumcocoylglutamat	1,25%	0,75%	2,0%	—	2,8%
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	0,50%	0,50%	0,5%	0,4%	—
PEG-90 Glyceryl Isostearat					
PEG-100 hydriertes Glycerylpalmitat	0,50%	0,50%	0,5%	0,9%	0,4%
Mandelöl	—	0,2%	0,2%	—	—
Polyquaternium-10	0,2%	—	0,2%	0,1%	0,2%
Natriumbenzoat	0,45%	0,45%	0,45%	0,4%	0,4%
Natriumsalicylat	0,20%	0,20%	0,2%	0,2%	0,2%
Citronensäure	0,50%	0,50%	0,5%	0,5%	0,4%
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	—
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	6	7	8	9	10
Natrium Laurethsulfat	13%	11%	9,75%	5,5%	10%
Cocoamidopropylbetain	1,9%	3,3%	3,8%	4%	1%
Decylpolyglucosid	1,5%	3%	2%	0,3%	3%

Natriumcocoylglutamat	1,25%	0,75%	2,0%	—	2,8%
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	0,50%	0,50%	0,5%	0,4%	—
PEG-90 Glyceryl Isostearat					
PEG-100 hydriertes Glycerylpalmitat	0,50%	0,50%	0,5%	0,9%	0,4%
Mandelöl	—	0,2%	0,2%	—	—
Polyquaternium-10	0,2%	—	0,2%	0,1%	0,2%
Natriumbenzoat	0,45%	0,45%	0,45%	0,4%	0,4%
Natriumsalicylat	0,20%	0,20%	0,2%	0,2%	0,2%
Citronensäure	0,50%	0,50%	0,5%	0,5%	0,4%
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	—
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	11	12	13	14	15
Natrium Laurethsulfat	13%	11%	9,75%	5,5%	10%
Cocoamidopropylbetain	1,9%	3,3%	3,8%	4%	1%
PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate	2%	1%	1,2%	1%	1%
Natriumcocoylglutamat	1,25%	0,75%	2,0%	—	2,8%
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	0,50%	0,50%	0,5%	0,4%	—
PEG-90 Glyceryl Isostearat					
PEG-100 hydriertes Glycerylpalmitat	0,50%	0,50%	0,5%	0,9%	0,4%
Mandelöl	—	0,2%	0,2%	—	—
Polyquaternium-10	0,2%	—	0,2%	0,1%	0,2%
Natriumbenzoat	0,45%	0,45%	0,45%	0,4%	0,4%
Natriumsalicylat	0,20%	0,20%	0,2%	0,2%	0,2%
Citronensäure	0,50%	0,50%	0,5%	0,5%	0,4%
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	—
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	12	13	14	15	16	17
Natrium Laurethsulfat	10,0%	8,0%	10%		5%	10,0%
Natrium Parethsulfat				9%		
Natrium Myrethsulfat	1%		3,0%			3,0%
Cocoamidopropylbetain	5%	5%	3,0%	5%	4,0%	3,0%
Natriumcocoylglutamat	2%	2,0%	1,5%	1%	2,5%	1,5%
Decyl Glucoside					1,5%	
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	0,5%	0,5%	0,5%	1%	1%	0,5%
PEG-7 Glyceryl Cocoat	2,0%	2,3%	2,0%	1,5%	1%	2,0%
Glycerin		0,3 %	0,5%		5,0%	
PEG-200 hydriertes Glycerylpalmitat	0,5%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
PEG-90 Glyceryl Isostearat		0,3%		0,5%		
Laureth-2		0,1%		0,1%		
Natriumchlorid	1,0%	1,0%	2,0%	1,0%	1,0%	2,0%
Trinatrium EDTA	0,2%		0,2%		0,2%	0,2%
Tetranatrium Imminodisuccinat		0,8%				
Polyquaternium-10	0,2%			0,2%		0,1%
Guar Hydroxypropyl Trimonium Chlorid				0,3%		0,2%
Benzophenone-4			0,1%		0,1%	0,1%
Glycol Distearat		0,6%				
Laureth-4		0,3%				
Styrene/Acrylate Copolymer	1,0%			1,0%		
Alcohol denat.		1,0%				
Pflanzenextrakte				0,2%		
Natürliche Öle	0,2%					
Konservierungsstoffe	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Farbstoffe	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Citronensäure	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	18	19	20	21	22	23
Natrium Laurethsulfat	9,0%	10,0%	7,5%	8,0%	6%	
Natrium Parethsulfat			2%			9,5%
Cocoamidopropylbetain	1,0%	7,0%	3,25%	3,5%	3,5%	3,0%
Natriumcocoylglutamat	2,0%	0,5%	0,2%	0,5%	0,5%	2,0%
Lauryl Glucoside		0,5%	2,0%	4,0%	3%	
Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat	2,5%					2,5%
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
PEG-7 Glyceryl Cocoat		0,3%	0,2%	0,2%	0,2%	
Glyceryl Laurat		0,2%				
PEG-200 hydriertes Glycerylpalmitat	0,2%	0,3%	0,5%		2,5%	0,2%
PEG-90 Glyceryl Isostearat	0,2%			0,3%	0,2%	0,2%
Laureth-2	0,1%			0,1%	0,1%	0,1%
PEG-120 Methyl Glucose Dioleat			0,5%			
Natriumchlorid	1,0%	1,1%	1,0%		0,5%	1,0%
Trinatrium EDTA					1,0%	
Tetranatrium Imminodisuccinat	1,0%					1,0%
Polyquaternium-10				0,1%		
Guar Hydroxypropyl Trimonium Chlorid				0,2%		
Benzophenone-4	0,1%					0,1%
Glycol Distearat		0,8%	0,6%		0,6%	
Glycerin		0,4%	0,3%		0,3%	
Laureth-4		0,4%	0,3%		0,3%	
Styrene/Acrylate Copolymer				1,0%		

Pflanzenextrakte			0,05%			
Natürliche Öle					0,2%	
Konservierungsstoffe	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Farbstoffe	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Citronensäure	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100



**Patentansprüche**

1. Kosmetische und/oder dermatologische Körperreinigungszubereitung mit verringerter Neigung zur Schädigung hauteigener Enzyme enthaltend ein Tensidsystem aus
  - (1) Alkylethersulfat,
  - (2) Alkylamidopropylbetain ,
  - (3) einem weiteren Tensid gewählt aus der Gruppe Alkylpolyglucoside, Ethoxylierte Triglyceride und Salze von Citronensäurealkylpolyglycolester.
2. Verwendung von Tensidsystemen aus
  - (1) Alkylethersulfat,
  - (2) Alkylamidopropylbetain ,
  - (3) einem weiteren Tensid gewählt aus der Gruppe Alkylpolyglucoside, Ethoxylierte Triglyceride und Salze von Citronensäurealkylpolyglycolester-sulfosuccinaten zur Verringerung der Schädigung hauteigener Enzyme bei der Körper- oder Haarreinigung.
3. Zubereitung oder Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an weiterem Tensid (3) größer 1 Gew.%, bevorzugt größer 1,5 Gew.% ist.
4. Zubereitung oder Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Alkylethersulfat zu weiterem Tensid 10:0,5 bis 10:5, besonders bevorzugt 10:1 bis 10:3 und ganz besonders bevorzugt 10:1,8 bis 10:2,2 beträgt.
5. Zubereitung oder Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Na-Cocoylglutamat enthalten ist.
6. Zubereitung oder Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass als Tensid (3) PEG-7 Glycerylcocoat, Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat oder Laurylglucosid gewählt wird.

### **Zusammenfassung**

Kosmetische und/oder dermatologische Körperreinigungszubereitung mit verringerter Neigung zur Schädigung hauteigener Enzyme enthaltend ein Tensidsystem aus

(1) Alkylethersulfat,

5 (2) Alkylamidopropylbetain,

(3) einem weiteren Tensid gewählt aus der Gruppe Alkylpolyglucoside, Ethoxylierte Triglyceride und Salze von Citronensäurealkylpolyglycolester sowie deren Verwendung.